



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類6 C07C 19/08, 17/383	A1	(11) 国際公開番号 WO97/27163
		(43) 国際公開日 1997年7月31日 (31.07.97)
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP97/00134 (22) 国際出願日 1997年1月22日 (22.01.97) (30) 優先権データ 特願平8/9085 1996年1月23日 (23.01.96) JP 特願平8/156701 1996年6月18日 (18.06.96) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) ダイキン工業株式会社(DAIKIN INDUSTRIES LTD.)[JP/JP] 〒530 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 鷹田センタービル Osaka, (JP)</p> <p>(72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 中田龍夫(NAKADA, Tatsuo)[JP/JP] 柴田典明(SHIBATA, Noriaki)[JP/JP] 柴沼 俊(SHIBANUMA, Takashi)[JP/JP] 〒566 大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン工業株式会社 淀川製作所内 Osaka, (JP)</p>		(74) 代理人 弁理士 青山 葵, 外(AOYAMA, Tamotsu et al.) 〒540 大阪府大阪市中央区城見1丁目3番7号 IMPビル 青山特許事務所 Osaka, (JP)
		(81) 指定国 AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, HU, IL, IS, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, ARIPO特許 (KE, LS, MW, SD, SZ, UG), ヨーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
		添付公開書類 国際調査報告書
<p>(54) Title: AZEOTROPE COMPRISING PENTAFLUOROPROPANE AND HYDROGEN FLUORIDE AND METHOD FOR SEPARATING AND PURIFYING PENTAFLUOROPROPANE</p> <p>(54) 発明の名称 ベンタフルオロプロパンとフッ化水素の共沸混合物およびベンタフルオロプロパンの分離精製方法</p> <p></p> <p>a ... R-245fa/HF azeotrope b ... HF/R-245fa mixture c ... high-pressure distillation tower 1 (low-pressure distillation tower 1') d ... low-pressure distillation tower 3 (high-pressure distillation tower 3')</p>		
<p>(57) Abstract An azeotrope consisting substantially of 1,1,1,3,3-pentafluoropropane and hydrogen fluoride, and a method for separating R-245fa and/or HF from a mixture containing R-245fa and HF without the step of cleaning with water. This method comprises distilling a mixture containing 1,1,1,3,3-pentafluoropropane and hydrogen fluoride to obtain a distillate comprising an azeotrope consisting substantially of 1,1,1,3,3-pentafluoropropane and hydrogen fluoride and recovering a distillate comprising purified 1,1,1,3,3-pentafluoropropane or hydrogen fluoride.</p>		

(57) 要約

1, 1, 1, 3, 3-ペントフルオロプロパンおよびフッ化水素から実質的に成る共沸混合物を提供する。また、水洗浄工程を経ないで、R-245faおよびHFを含んで成る混合物からR-245faおよび/またはHFを分離精製する方法を提供し、この方法では、1, 1, 1, 3, 3-ペントフルオロプロパンおよびフッ化水素を含んで成る混合物を蒸留工程に付して、1, 1, 1, 3, 3-ペントフルオロプロパンおよびフッ化水素から実質的に成る共沸混合物を含んで成る留出物を得、分離精製された1, 1, 1, 3, 3-ペントフルオロプロパンまたはフッ化水素を含んで成る缶出物を得る。

PCTに基づいて公開される国際出願をパンフレット第一頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AL アルバニア	EE エストニア	LR リベリア	RU ロシア連邦
AM アルメニア	ES スペイン	LS レソト	SDE スーダン
AT オーストリア	FI フィンランド	LT リトアニア	SSE シュエーデン
AU オーストラリア	FR フランス	LU ルクセンブルグ	SGI シンガポール
AZ アゼルバイジャン	GA ガボン	LV ラトヴィア	SRI スロヴェニア
BB バルバドス	GB イギリス	MC モナコ	SKR スロヴァキア共和国
BE ベルギー	GE グルジア	MD モルドバ	SZK セネガル
BF ブルギナ・ファソ	GH ガーナ	MG マダガスカル	SZL スウェーデン
BG ブルガリア	GN ギニア	MK マケドニア旧ユーゴスラ	TDD チャード
BJ ベナン	GR ギリシャ	VI ヴィア共和国	TG トーゴ
BR ブラジル	HU ハンガリー	ML マリ	TJ タジキスタン
BY ベラルーシ	IIS アイスランド	MN モンゴル	TM トルクメニスタン
CA カナダ	ITP イタリー	MR モーリタニア	TR トルコ
CF 中央アフリカ共和国	JP 日本	MW マラウイ	TT トリニダード・トバゴ
CG コンゴ	KE ケニア	MX メキシコ	UA ウクライナ
SI スイス	KG キルギスタン	NE ニジニノヴゴロド	UGS ウガンダ
CI コート・ジボアール	KP 朝鮮民主主義人民共和国	NL オランダ	UZ 米国
CM カメルーン	KR 大韓民国	NO ノルウェー	VZN ウズベキスタン共和国
CN 中国	KZ カザフスタン	NZ ニュージーランド	VYU ヴィエトナム
CZ チェコ共和国	LH リヒテンシュタイン	PL ポーランド	YU ユーゴスラビア
DE ドイツ	LK 斯リランカ	PT ボルトガル	
DK デンマーク		RO ルーマニア	

明細書

ペンタフルオロプロパンとフッ化水素の共沸混合物およびペンタフルオロプロパンの分離精製方法

【技術分野】

本発明は、1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパン（以下、「R-245fa」とも称す。）とフッ化水素（以下、「HF」とも称す。）の共沸混合物、および少なくともR-245faとフッ化水素を含んで成る混合物からR-245faおよび／またはフッ化水素を分離精製する方法に関する。

【背景技術】

R-245faは、冷媒、発泡剤として用いられているCFC（クロロフルオロカーボン）、HCFC（ヒドロクロロフルオロカーボン）の代替物質として利用可能な、オゾン層を破壊する恐れのない有用な化合物である。

R-245faは、HFを用いた1, 1, 1, 3, 3-ペンタクロロプロパンのフッ素化により製造することができる。この製造方法では、通常、HFを過剰量で反応に用いるので反応混合物は、生成したR-245faに加えて、未反応のHFを相当量含み、また、これらに加えて、副反応生成物（例えばR-244fa（1, 1, 1, 3-テトラフルオロー-3-クロロプロパン）など）を含むことがある。このような反応混合物の組成は、反応条件により決まるものであり、R-245faを得るには上述のような反応混合物からR-245faを分離精製する必要がある。また、そのような反応混合物から未反応のHFを回収して反応に再使用することが望

ましい。

本明細書において、「分離精製」なる用語は、特定の2つの着目成分（例えばR-245faおよびHF）を含んで成る混合物ストリームが所定の工程（例えば蒸留工程）に付されることにより、そのストリーム中的一方の着目成分（例えばR-245fa）の濃度（a）の他方の着目成分（例えばHF）の濃度（b）に対する割合（a/b）が大きくなつた（即ち、a/bがa'/b'となる場合、但し、a'/b' > a/b）別のストリームが得られる場合に、着目成分R-245faが分離濃縮されるという意味で使用する。

尚、本明細書においては、「分離精製」なる用語は、必ずしも完全な分離を意味するものではなく、いわゆる「濃縮」なる概念も含む広い意味で使用する。しかしながら、最も好ましい1つの態様では、「分離精製」なる用語は、2つの着目成分から実質的に成る混合物ストリームを所定の工程に付して、一方の着目成分だけを実質的に含む別のストリームを得ることを意味する。最も好ましいもう1つの態様では、「分離精製」なる用語は、2つの着目成分および少なくとも1つの他の成分から実質的に成る混合物ストリームを所定の工程に付して、一方の着目成分を実質的に含まない別のストリームを得ることを意味する。

上述のような反応混合物からR-245faを分離精製する場合、未反応のHFとR-245fa（および存在する他のHFC）との分離のために、アルカリ洗浄および／または水洗によりHFを除去する方法が一般的に用いられる。しかしながら、このような方法では除去されたHFは、水溶液中に存在し、廃棄せざるを得ない。従って、この方法では廃棄されるHFが無駄になるだけでなく、洗浄、廃棄のコストを更に要するので、より有効にHFとR-245faの混合物からHFおよび／またはR-24

5faを分離精製する方法を提供することが望まれる。

尚、R-134a(1,1,1,2-テトラフルオロエタン)などの他のHFCについては、HFとの共沸混合物を用いてこれらの成分を含む混合物からR-134aを分離する例(特開平第4-261126号公報および特開平第5-178768号公報)がある。しかしながら、R-245faおよびHFとの混合物からのR-245faおよび/またはHFの分離に関連して、共沸混合物の存在は知られていない。

【発明の開示】

本発明の課題は、上述のように洗浄工程を経ないで、少なくともR-245faおよびHFを含んで成る混合物からR-245faおよび/またはHFを分離精製する方法を提供することである。

本発明者らは、少なくともR-245faおよびHFを含んで成る混合物からR-245faおよび/またはHFを分離精製する方法について研究を重ねた結果、R-245faとHFは最低共沸混合物を形成することを初めて見いだし、本発明を完成した。

従って、本発明は、1,1,1,3,3-ペンタフルオロプロパンおよびフッ化水素から実質的に成る共沸混合物を提供する。この共沸混合物は、最低共沸混合物であり、その共沸点および組成は、系の圧力により変化する。後述する実施例2により測定した代表的な共沸温度および共沸組成を以下に示す：

圧力 (kg/cm ² -G)	共沸温度 (°C)	共沸組成 (R-245fa モル%)
2.95	40	34.5
3.50	45	40.8
4.20	50	45.0

5. 80	60	48. 2
7. 00	67	48. 5
7. 65	70	47. 4
9. 00	77	42. 1
9. 60	80	36. 3

このような共沸混合物は、本発明者らによって初めて明らかになったものである。

この共沸混合物は、R-245faおよびHFを含んで成る混合物からR-245faまたはHFを分離精製する際の蒸留工程の還流として使用することができ、任意の割合で混合しているR-245faおよびHFの供給原料としての混合物を蒸留工程に付して、蒸留工程からR-245faおよびHFを共沸混合物として留去し、供給原料中のR-245fa/HF比に応じて、供給原料中のR-245fa/HF比より高いまたは低いR-245fa/HF比の缶出物を得ることにより、効率的なR-245faまたはHFの分離精製が可能になる。

即ち、本発明は、少なくとも1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンおよびフッ化水素を含んで成る、供給原料としての混合物を蒸留工程に付して、1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンおよびフッ化水素から実質的に成る共沸混合物を含んで成る留出物を得、分離精製された1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンまたはフッ化水素を含んで成る缶出物を得ることを特徴とする、1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンまたはフッ化水素の分離精製方法を提供する。

本発明の方法に使用できる供給原料は、少なくともR-245faおよびHFを含んで成り、好ましい態様では実質的にR-245faおよびHFから成り、この場合、実質的に共沸混合物が留出し、実質的にHFを含

まないR-245faまたは実質的にR-245faを含まないHFが缶出物として得られる。しかしながら、供給原料は、場合により、他の成分、例えば1, 1, 1, 3, 3-ペンタクロロプロパン、1, 1, 1, 3-テトラフルオロー-3-クロロプロパンなどを含んでいてもよい。そのような他の成分は、蒸留工程の操作圧力におけるその成分の沸点に応じて、または、その成分とHFとが共沸する場合は、その共沸温度に応じて、蒸留工程の留出側または缶出側に分配することになるだけに過ぎない。具体的な供給原料としては、HFとペンタクロロプロパンとからR-245faを製造する際の反応混合物を例示できる。

供給原料のR-245fa/HF比が、蒸留工程の操作圧力における共沸混合物のR-245fa/HF比より小さい場合、R-245faとHFの共沸混合物を含んで成る留出物を得、その一部分を還流として用いる蒸留操作により、蒸留工程の缶出としてR-245faを実質的に含まない、HFを含んで成る缶出物を得ることができる。

逆に、供給原料のR-245fa/HF比が、蒸留工程の操作圧力における共沸混合物のR-245fa/HF比より大きい場合、R-245faとHFの共沸混合物を含んで成る留出物を得、その一部分を還流として用いる蒸留操作により、蒸留工程の缶出としてHFを実質的に含まない、R-245faを含んで成る缶出物を得ることができる。

上述の本発明の分離精製方法において、操作条件は特に限定されるものではないが、供給原料の組成、所望の分離精製の程度、ユーティリティの条件（例えば、留出物の冷却温度、蒸留装置の塔底の加熱温度等）および装置の条件（例えば耐圧性等）による制約によって本発明の条件を選択することができる。操作圧力は、一般的には $1\text{ kg/cm}^2\text{-G}\sim 30\text{ kg/cm}^2\text{-G}$ 、好ましくは $1\text{ kg/cm}^2\text{-G}\sim 20\text{ kg/cm}^2\text{-G}$

Gの範囲を例示できる。

更に、上記の共沸組成のデータに基づいて、R-245faとHFの共沸組成は系の圧力によって相当大きく変化することが初めて見いだされた。本発明者らの詳細な検討の結果、R-245faとHFの共沸現象は、共沸組成物のR-245fa/HF比が系の圧力約7kg/cm²-G付近で最大値を持つが、その前後の圧力では、依存性が比較的小さい圧力依存性を有することが明らかとなった。

このような圧力依存性を利用することにより、少なくともR-245faおよびHFを含んで成る混合物を処理してR-245faおよび/またはHFを分離精製する別の方法が提供される。

即ち、少なくともR-245faおよびHFを含んで成る原料混合物を処理する方法であって、

原料混合物を第1蒸留工程に付して、それにより、R-245faおよびHFから実質的に成る共沸混合物を含んで成る第1留出物を得、また、原料混合物のR-245fa/HF比（例えばモル比、R-245faとHFの総和に対するR-245faのモル%など、単に「比」とも呼ぶ）が第1留出物のR-245fa/HF比より大きい場合には、実質的にHFを含まないR-245faを含んで成る第1缶出物を得、あるいは、原料混合物のR-245fa/HF比が第1留出物のR-245fa/HF比より小さい場合には、実質的にR-245faを含まないHFを含んで成る第1缶出物を得る工程、ならびに

第1留出物を第1蒸留工程と異なる圧力で操作される第2蒸留工程に付して、それにより、R-245faおよびHFから実質的に成る共沸混合物を含んで成る第2留出物を得、また、第1留出物のR-245fa/HF比が第2留出物のR-245fa/HF比より大きい場合には、実質的

にHFを含まないR-245faを含んで成る第2缶出物を得、あるいは、第1留出物のR-245fa/HF比が第2留出物のR-245fa/HF比より小さい場合には、実質的にR-245faを含まないHFを含んで成る第2缶出物を得る工程を含んで成る方法が提供され、

この方法において得られる第1缶出物および/または第2缶出物を回収することにより、R-245faおよび/またはHFが分離精製される。即ち、本発明によりR-245faおよび/またはHFの分離精製方法が提供される。

この方法は、先に説明した1回の蒸留工程に付す分離精製方法を、操作圧力が異なるように直列に2回組み合わせたものであり、最初の分離精製方法において得られる共沸混合物を含んで成る留出物を、操作圧力の異なる第2回目の分離精製方法の供給原料として使用するものである。勿論、蒸留工程を更に繰り返してもよく、繰り返す蒸留工程の数は特に制限されるものではない。実用的な範囲では、2回繰り返すことで十分である。従って、以下の発明の詳細な説明では、2つの蒸留工程を組み合わせる場合を例にして本発明の組み合わせ分離精製方法を説明する。

【図面の簡単な説明】

図1は、本発明の共沸混合物の組成の操作圧力による影響を示すグラフである。

図2は、本発明の共沸混合物の組成の操作圧力による影響を示すグラフである。

図3は、本発明の共沸混合物の組成の操作圧力による影響を示すグラフである。

図4は、本発明のR-245faおよびHFを分離精製する方法の1つ

の好ましい態様のフローシートを模式的に示す。

図5は、R-245fa/HF系の気液平衡関係の測定結果を示すグラフである。

図面において引用番号1は高圧蒸留塔（第1蒸留工程）を、引用番号3は低圧蒸留塔（第2蒸留工程）を、引用番号5はR-245fa/HFを含んで成る供給原料を、引用番号7は第1留出物を、引用番号9は冷却器を、引用番号11は還流を、引用番号13は第1缶出物を、引用番号15は第2留出物を、引用番号17は冷却器を、引用番号19は還流を、引用番号21は第2缶出物を示す。

【発明の詳細な説明】

上述の本発明の組み合わせ分離精製方法の第1の態様では、原料混合物のR-245fa/HF比が、第1留出物のR-245fa/HF比および第2留出物のR-245fa/HF比より大きく、また、第1留出物のR-245fa/HF比が、第2留出物のR-245fa/HF比より大きいことを特徴とする。

この態様は、先の共沸データをプロットした図1のグラフを参照すると、容易に理解できる。図1のグラフは、縦軸にR-245faおよびHFから成る共沸混合物のR-245faのモル% ($100 \times R-245fa / (R-245fa + HF)$)、従って、R-245fa/HF比に対応する) であり、横軸は、共沸時の圧力である。第1の態様では、原料混合物のR-245fa/HF比は例えばAで表される。第1蒸留工程は例えば圧力Bにて操作され、従って、この時の第1留出物中のR-245fa/HFはCで表される。A > Cであるので、第1蒸留工程の缶出物は実質的にHFを含まないようにできる。次に、第1留出物を例えば操作圧力Dの第2蒸留工程に付して、第2留出物のR-245fa/HF比がEとなるよう

にする。明らかなように、C > Eであり、従って、第2蒸留工程の缶出物は実質的にHFを含まないようにできる。

また、本発明の組み合わせ分離精製方法の第2の態様では、原料混合物のR-245fa/HF比が、第1留出物のR-245fa/HF比および第2留出物のR-245fa/HF比より大きく、また、第1留出物のR-245fa/HF比が、第2留出物のR-245fa/HF比より小さいことを特徴とする。

図1のグラフを参照すると、第2の態様では、第2蒸留工程が例えば圧力Fで操作され、この時の第2留出物のR-245fa/HF比はGとなり（従って、G > C）、第2蒸留工程の缶出物は実質的にR-245faを含まないようにできる以外は、上述の第1の態様と同様である。

また、本発明の組み合わせ分離精製方法の第3の態様では、原料混合物のR-245fa/HF比が、第1留出物のR-245fa/HF比および第2留出物のR-245fa/HF比より小さく、また、第1留出物のR-245fa/HF比が、第2留出物のR-245fa/HF比より大きいことを特徴とする。

この態様は、図1のグラフと実質的に同じである図2のグラフを参照すると、容易に理解できる。第3の態様では、原料混合物のR-245fa/HF比は例えばHで表される。第1蒸留工程は例えば圧力Iにて操作され、従って、J > Hであるので、この時の第1留出物中のR-245fa/HFはJで表される。従って、第1缶出物を、実質的にR-245faを含まないようにできる。次に、第1留出物を例えば操作圧力Kの第2蒸留工程に付して、第2留出物のR-245fa/HF比がLとなるようにする。明らかなように、J > Lであり、従って、第2蒸留工程の缶出物は実質的にHFを含まないようにできる。

また、本発明の組み合わせ分離精製方法の第4の態様では、原料混合物のR-245fa/HF比が、第1留出物のR-245fa/HF比および第2留出物のR-245fa/HF比より小さく、また、第1留出物のR-245fa/HF比が、第2留出物のR-245fa/HF比より小さいことを特徴とする。

図2のグラフを参照すると、第4の態様では、第2蒸留工程が例えば圧力Mで操作され、この時の第2留出物のR-245fa/HF比はNとなり（従って、N>J）、第2蒸留工程の缶出物は実質的にR-245faを含まないようにできる以外は、上述の第3の態様と同様である。

また、本発明の組み合わせ分離精製方法の第5の態様では、原料混合物のR-245fa/HF比が、第1留出物のR-245fa/HF比と第2留出物のR-245fa/HF比との間にあり、また、第1留出物のR-245fa/HF比が、第2留出物のR-245fa/HF比より大きいことを特徴とする。

この態様は、図1のグラフと実質的に同じである図3のグラフを参照すると、容易に理解できる。第5の態様では、原料混合物のR-245fa/HF比は例えばPで表される。第1蒸留工程は例えば圧力Qにて操作され、従って、この時の第1留出物中のR-245fa/HFはRで表される。従って、第1缶出物を、実質的にR-245faを含まないようにできる。次に、第1留出物を例えば操作圧力Sの第2蒸留工程に付して、第2留出物のR-245fa/HF比がTとなるようにする。明らかなように、R>Tであり、従って、第2蒸留工程の缶出物は実質的にHFを含まないようにできる。

また、本発明の組み合わせ分離精製方法の第6の態様では、原料混合物のR-245fa/HF比が、第1留出物のR-245fa/HF比と第

2留出物のR-245fa/HF比との間にあり、また、第1留出物のR-245fa/HF比が、第2留出物のR-245fa/HF比より小さいことを特徴とする。

図3のグラフを参照すると、第6の態様では、第1蒸留工程が例えば圧力Sで操作され、この時の第1留出物のR-245faはTとなり、従ってP>Tであるので、第1蒸留工程の缶出物は実質的にHFを含まないようにできる。第2蒸留工程は例えば圧力Qで操作され、この時の第2留出物のR-245fa/HF比はRとなり（従って、R>T）、第2蒸留工程の缶出物は実質的にR-245faを含まないようにできる。

従って、本発明の組み合わせ蒸留工程を用いる分離精製方法では、蒸留工程の操作圧力を適当に選択することによって、缶出側に分配されたであろうR-245faを共沸混合物として留出側に分配させることができ、および／または留出側に分配されたであろうHFを缶出側に分配させることができる。逆に、缶出側に分配されたであろうHFを共沸混合物として留出側に分配させることができ、および／または留出側に分配されたであろうR-245faを缶出側に分配させることもできる。

上述の第1の態様の1つの好ましい場合において、原料混合物中のR-245fa/HFモル比が1以上である時、第1蒸留工程を約5～8kg/cm²-Gの圧力で操作し、次に、第2蒸留工程を約5kg/cm²-G以下または約8kg/cm²-G以上の圧力で操作する。

この場合では、相対的に量の多い、供給原料中のR-245faの大部分が、留出せずに第1蒸留工程の第1缶出物として得られるので、エネルギー的な利点がある。更に、第2蒸留工程におけるR-245fa/HFが小さいほど、少量のR-245faを第2蒸留工程で留出させるだけで済ませることができる（従って、第2留出物中のR-245fa濃度が小

さくなり、また、缶出物として得られるR-245faの量が増える)と
いう利点がある。

上述の第2の態様の1つの好ましい場合において、原料混合物中のR-
245fa/HFモル比が1以上である時、第1蒸留工程を約5kg/cm²-G以下または約8kg/cm²-G以上の圧力で操作し、次に、第2
蒸留工程を約5~8kg/cm²-Gの圧力で操作する。

この場合では、相対的に量の多い、供給原料中のR-245faの大部分
が、留出せずに第1蒸留工程の第1缶出物として得られるので、エネル
ギー的な利点がある。

上述の第3の態様の1つの好ましい場合において、原料混合物中のR-
245fa/HFモル比が0.4以下である時、第1蒸留工程を約5~8
kg/cm²-Gの圧力で操作し、次に、第2蒸留工程を約5kg/cm²
-G以下または約8kg/cm²-G以上の圧力で操作する。

この場合では、相対的に量の多い、供給原料中のHFの大部分が、留出
せずに第1蒸留工程の第1缶出物として得られるので、エネルギー的な利
点がある。

上述の第4の態様の1つの好ましい場合において、原料混合物中のR-
245fa/HFモル比が約0.4以下である時、第1蒸留工程を約5kg/
cm²-G以下または約8kg/cm²-G以上の圧力で操作し、次に、
第2蒸留工程を約5~8kg/cm²-Gの圧力で操作する。

この場合では、相対的に量の多い、供給原料中のHFの大部分が、留出
せずに第1蒸留工程の第1缶出物として得られるので、エネルギー的な利
点がある。第1留出物のR-245fa/HFが大きいほど、より少量の
HFを第1蒸留工程で留出させるだけで済み(従って、第1留出物中のH
F濃度が小さくなり、また、第1缶出物として得られるHFの量が増え)、

更に、第2蒸留工程の第2留出物のR-245fa/HFが小さいほど、少量のR-245faを第2蒸留工程で留出させるだけで済ませることができる（従って、第2留出物中のR-245fa濃度が小さくなる）という利点がある。

これらの場合において、第2留出物は、第1蒸留工程への供給原料と混合して再使用できる。また、第1缶出物として得られるHFは、R-245faを製造する反応系にリサイクルすることができる。第2缶出物として得られるR-245fa（および第1缶出物として得られる場合のR-245fa）は、そのまま、または更に常套の精製処理に付して所定の用途に使用できる。これらの蒸留工程により得られる生成物の用途は、以下に説明する別の場合においても基本的には同様である。

第1蒸留工程への供給原料がR-245faおよびHFに加えて他の成分を含む場合は、その成分の沸点またはHFと共に沸する場合はその共沸点に応じて、その成分が留出側または缶出側に分配するだけに過ぎない。

上述の第5の態様の1つの好ましい場合において、原料混合物中のR-245fa/HFモル比が約0.4~1である時、第1蒸留工程を約5~8kg/cm²-Gの圧力で操作し、次に、第2蒸留工程を約5kg/cm²-G以下または約8kg/cm²-G以上の圧力で操作する。

上述の第6の態様の1つの好ましい場合において、原料混合物中のR-245fa/HFモル比が約0.4~1である時、第1蒸留工程を約5kg/cm²-G以下または約8kg/cm²-G以上の圧力で操作し、次に、第2蒸留工程を約5~8kg/cm²-Gの圧力で操作する。

このような高圧および低圧蒸留工程を組み合わせた分離精製方法における操作条件は、共沸組成が異なるように操作圧力を選択しさえすれば、いずれの操作条件にて蒸留工程を実施してもよい。勿論、例えばエネルギー

的観点および装置コスト等を更に考慮することにより、より最適な操作条件を選択できる。

留出物の冷却および塔底の加熱条件を考慮すると、このような高圧および低圧の操作圧力は、約 $1\sim30\text{ kg/cm}^2\text{-G}$ の範囲、好ましくは約 $1\sim20\text{ kg/cm}^2\text{-G}$ の範囲の範囲から選択するの適當である。

これらの蒸留工程は、単独で用いる場合でも、または組み合わせて用いる場合でも、いずれもバッチ式または連続式で行うことができるが、一般的には連続式で実施するのが好ましい。蒸留装置の形式は特に限定されるものではなく、一般的な蒸留塔（充填塔、棚段塔等）使用できる。場合により、R-245faの合成反応が液相反応の場合は、蒸留装置は反応器と一体になっていてもよい。より具体的には、HF溶媒中でペンタクロロプロパンのフッ素化反応を行った場合に、生成したR-245faを反応器を兼ねる蒸留塔より抜き出す場合をこの態様として例示できる。

【発明を実施するための最良の形態】

高圧および低圧の蒸留操作を組み合わせて用いる本発明の第1蒸留工程および第2蒸留工程の操作圧力を約 $8\text{ kg/cm}^2\text{-G}$ 以下に選定して行う分離精製方法の1つの態様のフローシートを模式的に図4に示す。この方法は、高圧蒸留塔である第1蒸留工程1および低圧蒸留塔である第2蒸留工程3を含んで成り、少なくともR-245faおよびHFを含んで成る混合物である供給原料5を連続処理する。この供給原料5は、例えばR-245faを製造する反応系からの流出物であってよいが、R-245faおよびHFを含んで成るものであれば他のソースからのものであってよい。

供給原料5は、最初に、R-245faおよびHFの共沸混合物を留出させるように操作される高圧蒸留塔1（例えば操作圧力約 7 kg/cm^2

—G) に導入され、共沸混合物を含んで成る第1留出物7は冷却器9により冷却凝縮され、その一部分は還流11として塔頂に戻して第1蒸留工程1を実施する。第1蒸留工程に供給される供給原料のR-245fa/HF比が第1蒸留工程の操作圧力における共沸混合物のR-245fa/HFより小さい場合、実質的に全部のR-245faを共沸混合物を構成する量のHFと共に留出させることができ、実質的にR-245faを含まない残りのHFを缶出物13として高圧蒸留塔1の塔底から得ることができる。

第1留出物7から還流11として蒸留塔1に戻した残りのフラクション25は、より低圧で操作される第2蒸留工程3（例えば操作圧力3kg/cm²-G）に供給原料として送られる。この第2蒸留工程においても、R-245faおよびHFを共沸混合物を塔頂から第2留出物15として留出させることができる。第1蒸留工程と同様に、第2留出物15を冷却器17により冷却した後、その一部分を還流19として塔頂に戻す。第2蒸留工程は、第1蒸留工程の操作圧力より低いので、第2留出物中のR-245fa/HF比は、第1留出物中のR-245fa/HF比より小さいので、実質的に全部のHFを共沸混合物を構成する量のR-245faと共に留出させることができ、従って、第2蒸留工程3の塔底からは実質的にHFを含まないR-245faを含んで成る缶出物21を得ることができる。

第2留出物から還流19を除いた残りのR-245fa/HF混合物23については、図示するように、第1蒸留工程1への供給原料5に混合してリサイクルしてよい。あるいは、供給原料5と比較して遙かに少ない量のHFを含むだけであるので、常套の処理方法によりアルカリ洗浄または水洗などによって混合物からHFを除去してR-245faを回収しても

よい。

この態様では、上述のように、供給原料中の比較的量の多いHFの大部分が、留出せずに第1蒸留工程1の第1缶出物13として得られるので、エネルギー的な利点がある。第1蒸留工程の圧力が高いほど、より少量のHFを第1蒸留工程で留出させるだけでよく（従って、第1留出物7中のHF濃度が小さくなり、また、第1缶出物として得られるHFの量が増え）、更に、第2蒸留工程3の操作圧力が低いほど、少量のR-245faを第2蒸留工程で留出させるだけでよい（従って、第2留出物15中のR-245fa濃度が小さくなり、また、第2缶出物21として得られるR-245faの量が増える）という利点がある。

R-245faとHFの共沸現象の圧力依存性は極大値を有するので、同じ共沸組成を与える圧力が2つ操作圧力が2つ存在する。従って、別法では、一方または双方の蒸留工程について、同じ共沸混合物を留出させることができるものより高い圧力（例えば第1蒸留工程では約7kg/cm²-G、第2蒸留工程では約10kg/cm²-Gの操作圧力）で操作することも可能であり、また、上述の具体例の逆（即ち、第1蒸留工程および第2蒸留工程の一方または双方を約8kg/cm²-Gより大きい圧力で操作すること）も可能である。即ち、双方の蒸留工程を約8kg/cm²-G以下の圧力で操作する態様、双方の蒸留工程を約8kg/cm²-G以上の圧力で操作する態様、およびいずれかの一方の蒸留工程を約8kg/cm²-G以上の圧力で操作して他方の蒸留工程を約8kg/cm²-G以下の圧力で操作する態様のいずれもが可能である。

第1蒸留工程の操作圧力における共沸混合物のR-245fa/HF比より大きいR-245fa/HF比を有する混合物（混合物5'とする）の場合における本発明の処理方法は、例えば、低圧蒸留塔である第1蒸留

工程1'（例えば操作圧力 $3\text{ kg/cm}^2\text{--G}$ ）および高圧蒸留塔（例えば操作圧力 $7\text{ kg/cm}^2\text{--G}$ ）である第2蒸留工程3'を含んで成る装置により実施できる。

混合物5'は、最初に、低圧蒸留塔1'に導入され、留出する共沸混合物7'を冷却器9'により冷却凝縮してその一部分を還流11'として塔頂に戻して第1蒸留工程を実施する。第1蒸留工程に供給される供給原料のR-245fa/HF比が第1蒸留工程の操作圧力における共沸混合物のR-245fa/HFより大きいので、第1蒸留工程に供給される実質的に全部のHFを共沸混合物を構成するのに必要な量のR-245faと共に共沸混合物として留出させることができ、残りのR-245faは、実質的にHFを含まない缶出物13'として得ることができる。

第1留出物7'から還流11'として蒸留塔1'に戻した残りのフラクション25'は、より高圧で操作される第2蒸留工程3'に供給原料として送られる。この第2蒸留工程においても、共沸混合物を塔頂から第2留出物15'として留出させる。第1蒸留工程と同様に、留出物を冷却器17'にて冷却した後、その一部分を還流19'として塔頂に戻す。また、第2蒸留工程3'の塔底からは実質的にR-245faを含まないHFを含んで成る第2缶出物21'が得られる。

この態様では、第1蒸留工程1'が第2蒸留工程3'よりも低い圧力で操作されるので、第1蒸留工程から留出する共沸混合物7'中のHFの濃度が第2蒸留工程から留出する共沸混合物15'中のHFの濃度より大きい。このようなR-245fa/HF混合物25'がより高圧の第2蒸留工程3'に供給されるので、第2蒸留工程に供給される実質的に全てのR-245faはHFとの共沸混合物を構成するために使用されて留出し、第2蒸留工程の缶出物19が実質的にR-245faを含まないようにで

きる。

この態様では、比較的量の多いR-245fa内の大部分が、留出せずに第1蒸留工程1'の第1缶出物13'として得られるので、エネルギー的な利点がある。第1蒸留工程の圧力が低いほど、より少量のR-245faを第1蒸留工程で留出させるだけでよく（従って、第1留出物7'中のR-245fa濃度が小さくなり、また、第1缶出物13'として得られるR-245faの量が増え）、更に、第2蒸留工程3'の操作圧力が高いほど、少量のHFを第2蒸留工程で留出させるだけでよい（従って、第2留出物15'中のHF濃度が小さくなり、また、第2缶出物21'として得られるHFの量が増える）という利点がある。

先の説明と同様に、R-245fa/HF系が極大値を有する共沸現象を示すことに基づく、異なる操作圧力で同じ共沸組成の留出物を得ることができることを利用することも可能である。

【発明の効果】

本発明の共沸混合物を用いる蒸留工程を使用する本発明のR-245faを分離精製する方法を用いることにより、従来用いられていたアルカリ洗浄または水洗を使用しなくとも、R-245faまたはHFを有効に分離精製でき、しかも、分離精製したHFを再使用または新たな用途に使用できる。

更に、本発明の方法を2つの異なる圧力で操作される蒸留工程を組み合わせて実施すると、HFおよびR-245faを有効に分離精製できる。

【実施例】

実施例1 (R-245faとHFとの気液平衡関係の測定)

R-245faとHFを所定の割合でボンベに仕込み、50°Cに保ち気液分配が平衡に達した後に、この系から液相および気相のサンプルを採取

し、それぞれの相をR-245faおよびHFの濃度について分析した。

以下に、分析結果（液相および気相中のR-245faの濃度（モル%））を示す（残部はHF）：

温度 (°C)	圧力 (kg/cm ² -G)	液相 (モル%)	気相 (モル%)
50	3.50	9.5%	30.5%
50	4.05	24.2%	40.1%
50	4.20	38.7%	42.8%
50	4.15	56.1%	45.0%
50	3.55	76.5%	51.3%
50	2.60	90.0%	65.0%

この結果をグラフにして図5に示す。図5から明らかなように、R-245fa/HF系は共沸点を有することが判る。この場合には、共沸温度50°C、圧力4.2kg/cm²-G、共沸組成：R-245fa(45モル%)／HF(55モル%)であった。

実施例2（圧力と共沸組成の関係）

実施例1と同様にして系の温度を変化させることにより系の圧力を種々変えて、それぞれの圧力における共沸温度およびその時の組成（R-245faモル%）を求めた。その結果を下記および図1～3に示す：

圧力 (kg/cm ² -G)	共沸温度 (°C)	液相&気相 (モル%)
2.95	40	34.5%
3.50	45	40.8%
4.20	50	45.0%
5.80	60	48.2%
7.00	67	48.5%
7.65	70	47.4%

9. 0 0 7 7 4 2. 1 %

9. 6 0 8 0 3 6. 3 %

これらの結果から、R-245fa/HF系の共沸組成は圧力により大きく影響を受けることが判る。

請求の範囲

1. 1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンおよびフッ化水素から実質的に成る共沸混合物。
2. 少なくとも1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンおよびフッ化水素を含んで成る混合物を蒸留工程に付して、1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンおよびフッ化水素から実質的に成る共沸混合物を含んで成る留出物を得、実質的にフッ化水素を含まない、1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンを含んで成る缶出物を得ることを特徴とする、1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンの分離精製方法。
3. 少なくとも1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンおよびフッ化水素を含んで成る混合物を蒸留工程に付して、1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンおよびフッ化水素から実質的に成る共沸混合物を含んで成る留出物を得、実質的に1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンを含まない、フッ化水素を含んで成る缶出物を得ることを特徴とする、フッ化水素の分離精製方法。
4. 少なくとも1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンおよびフッ化水素を含んで成る原料混合物を処理する方法であって、原料混合物を第1蒸留工程に付して、それにより、1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンおよびフッ化水素から実質的に成る共沸混合物を含んで成る第1留出物を得、また、原料混合物の1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパン/フッ化水素比が第1留出物の1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパン/フッ化水素比より大きい場合には、実質的にフッ化水素を含まない1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンを含んで成る第1缶出物を得、あるいは、原料混合物の1, 1, 1, 3, 3

一ペンタフルオロプロパン／フッ化水素比が第1留出物の1, 1, 1, 3, 3—ペンタフルオロプロパン／フッ化水素比より小さい場合には、実質的に1, 1, 1, 3, 3—ペンタフルオロプロパンを含まないフッ化水素を含んで成る第1缶出物を得る工程、ならびに

第1留出物を第1蒸留工程と異なる圧力で操作される第2蒸留工程にして、それにより、1, 1, 1, 3, 3—ペンタフルオロプロパンおよびフッ化水素から実質的に成る共沸混合物を含んで成る第2留出物を得、また、第1留出物の1, 1, 1, 3, 3—ペンタフルオロプロパン／フッ化水素比が第2留出物の1, 1, 1, 3, 3—ペンタフルオロプロパン／フッ化水素比より大きい場合には、実質的にフッ化水素を含まない1, 1, 1, 3, 3—ペンタフルオロプロパンを含んで成る第2缶出物を得、あるいは、第1留出物の1, 1, 1, 3, 3—ペンタフルオロプロパン／フッ化水素比が第2留出物の1, 1, 1, 3, 3—ペンタフルオロプロパン／フッ化水素比より小さい場合には、実質的に1, 1, 1, 3, 3—ペンタフルオロプロパンを含まないフッ化水素を含んで成る第2缶出物を得る工程を含んで成る方法。

5. 原料混合物の1, 1, 1, 3, 3—ペンタフルオロプロパン／フッ化水素比が、第1留出物の1, 1, 1, 3, 3—ペンタフルオロプロパン／フッ化水素比および第2留出物の1, 1, 1, 3, 3—ペンタフルオロプロパン／フッ化水素比より大きく、また、第1留出物の1, 1, 1, 3, 3—ペンタフルオロプロパン／フッ化水素比が、第2留出物の1, 1, 1, 3, 3—ペンタフルオロプロパン／フッ化水素比より小さい請求項の範囲第4項記載の方法。

6. 原料混合物の1, 1, 1, 3, 3—ペンタフルオロプロパン／フッ化水素比が、第1留出物の1, 1, 1, 3, 3—ペンタフルオロプロパン

／フッ化水素比および第2留出物の1, 1, 1, 3, 3-ペントフルオロプロパン／フッ化水素比より小さく、また、第1留出物の1, 1, 1, 3, 3-ペントフルオロプロパン／フッ化水素比が、第2留出物の1, 1, 1, 3, 3-ペントフルオロプロパン／フッ化水素比より大きい請求項の範囲第4項記載の方法。

7. 原料混合物の1, 1, 1, 3, 3-ペントフルオロプロパン／フッ化水素比が、第1留出物の1, 1, 1, 3, 3-ペントフルオロプロパン／フッ化水素比と第2留出物の1, 1, 1, 3, 3-ペントフルオロプロパン／フッ化水素比との間にあり、また、第1留出物の1, 1, 1, 3, 3-ペントフルオロプロパン／フッ化水素比が、第2留出物の1, 1, 1, 3, 3-ペントフルオロプロパン／フッ化水素比より大きい請求項の範囲第4項記載の方法。

8. 原料混合物の1, 1, 1, 3, 3-ペントフルオロプロパン／フッ化水素比が、第1留出物の1, 1, 1, 3, 3-ペントフルオロプロパン／フッ化水素比と第2留出物の1, 1, 1, 3, 3-ペントフルオロプロパン／フッ化水素比との間にあり、また、第1留出物の1, 1, 1, 3, 3-ペントフルオロプロパン／フッ化水素比が、第2留出物の1, 1, 1, 3, 3-ペントフルオロプロパン／フッ化水素比より小さい請求項の範囲第4項記載の方法。

9. 第1蒸留工程の操作圧力が1～4 kg/cm²-Gまたは8～20 kg/cm²-Gであり、第2蒸留工程の操作圧力が4～8 kg/cm²-Gである請求項5記載の方法。

10. 第1蒸留工程の操作圧力が4～8 kg/cm²-Gであり、第2蒸留工程の操作圧力が1～4 kg/cm²-Gまたは8～20 kg/cm²-Gである請求項6記載の方法。

11. 第1蒸留工程の操作圧力が4~8 kg/cm²-Gであり、第2蒸留工程の操作圧力が1~4 kg/cm²-Gまたは8~20 kg/cm²-Gである請求項7記載の方法。

12. 第1蒸留工程の操作圧力が1~4 kg/cm²-Gまたは8~20 kg/cm²-Gであり、第2蒸留工程の操作圧力が4~8 kg/cm²-Gである請求項8記載の方法。

13. 請求項4~12のいずれかに記載の方法を用いる1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンおよび/またはフッ化水素の分離精製方法。

Fig. 1

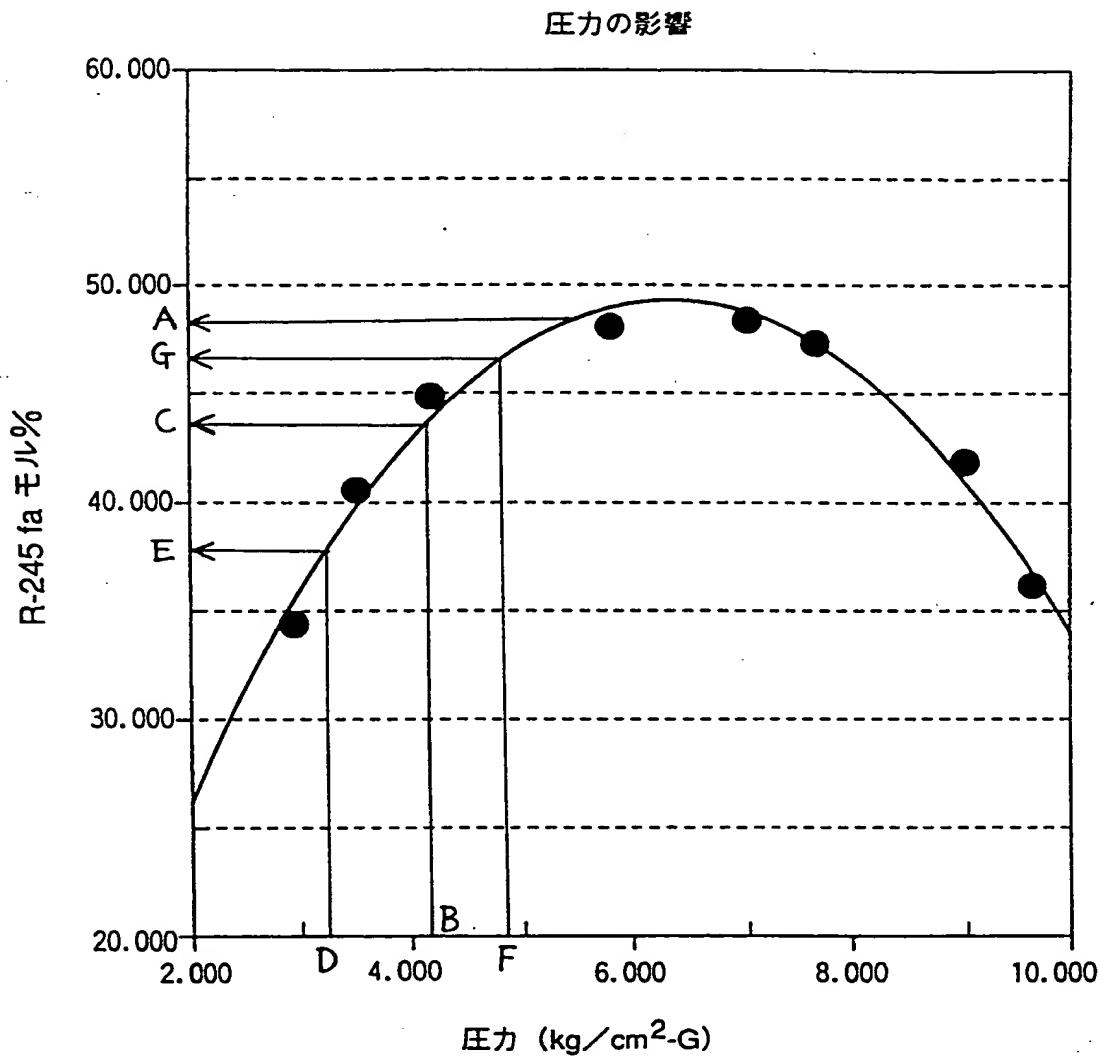


Fig. 2

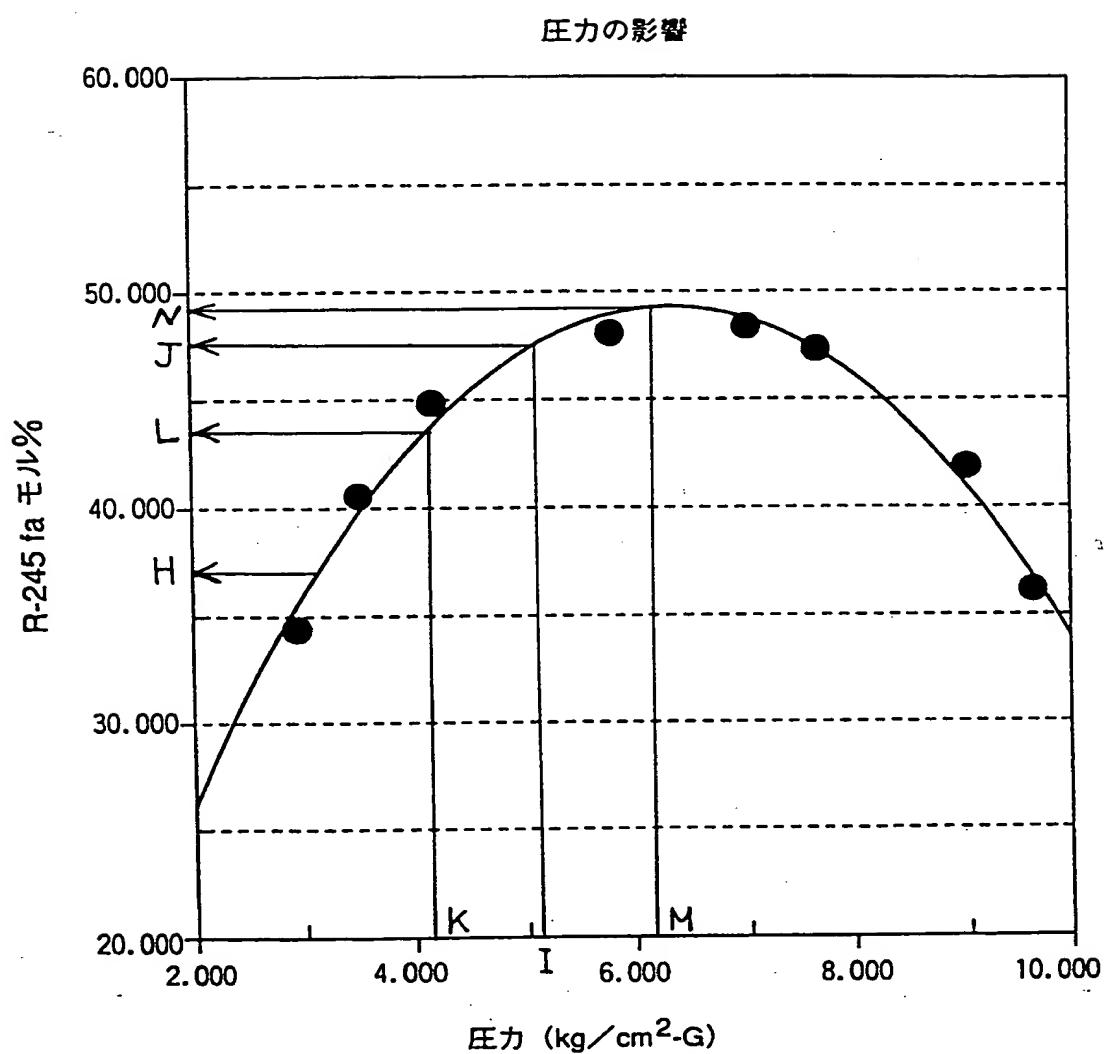


Fig. 3

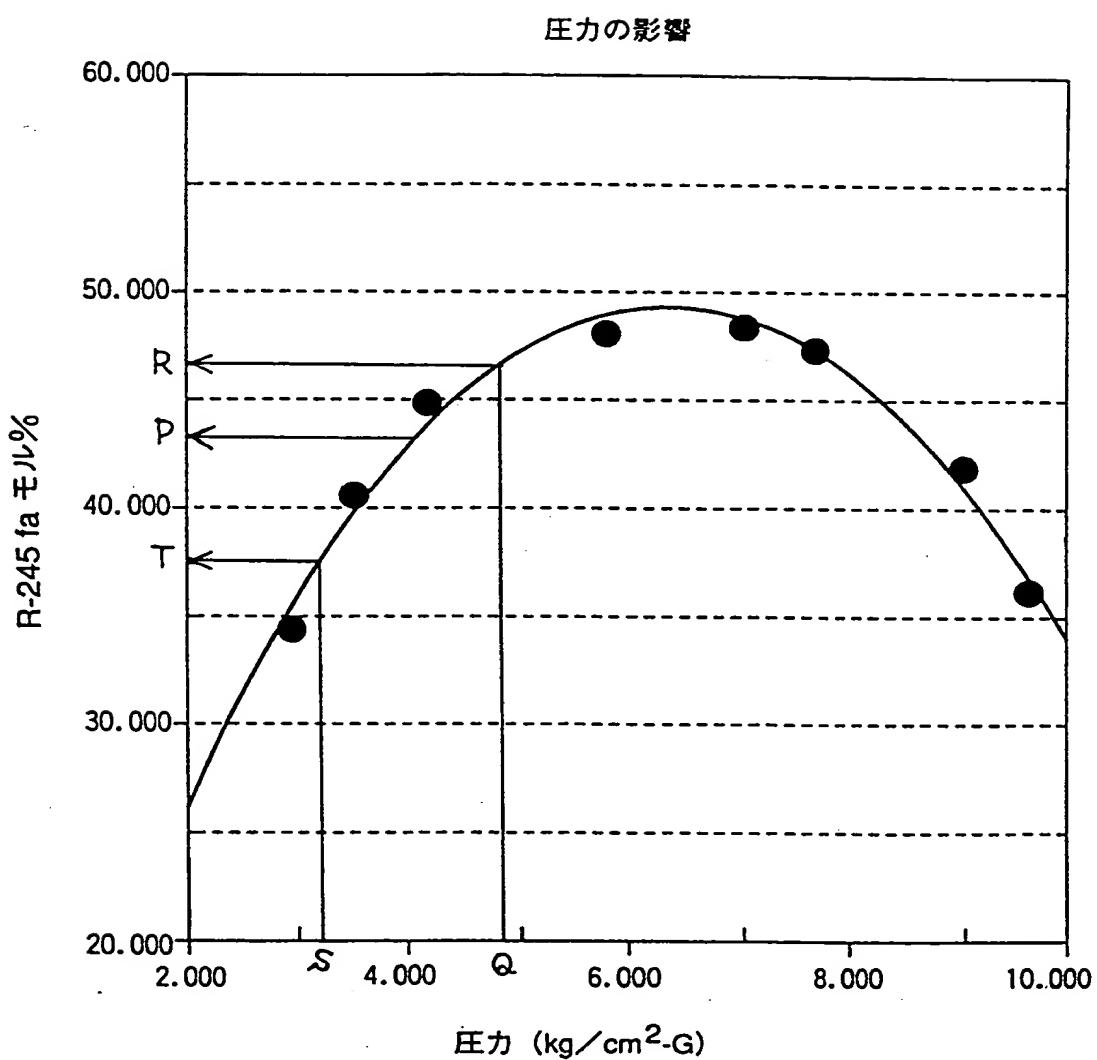


Fig. 4

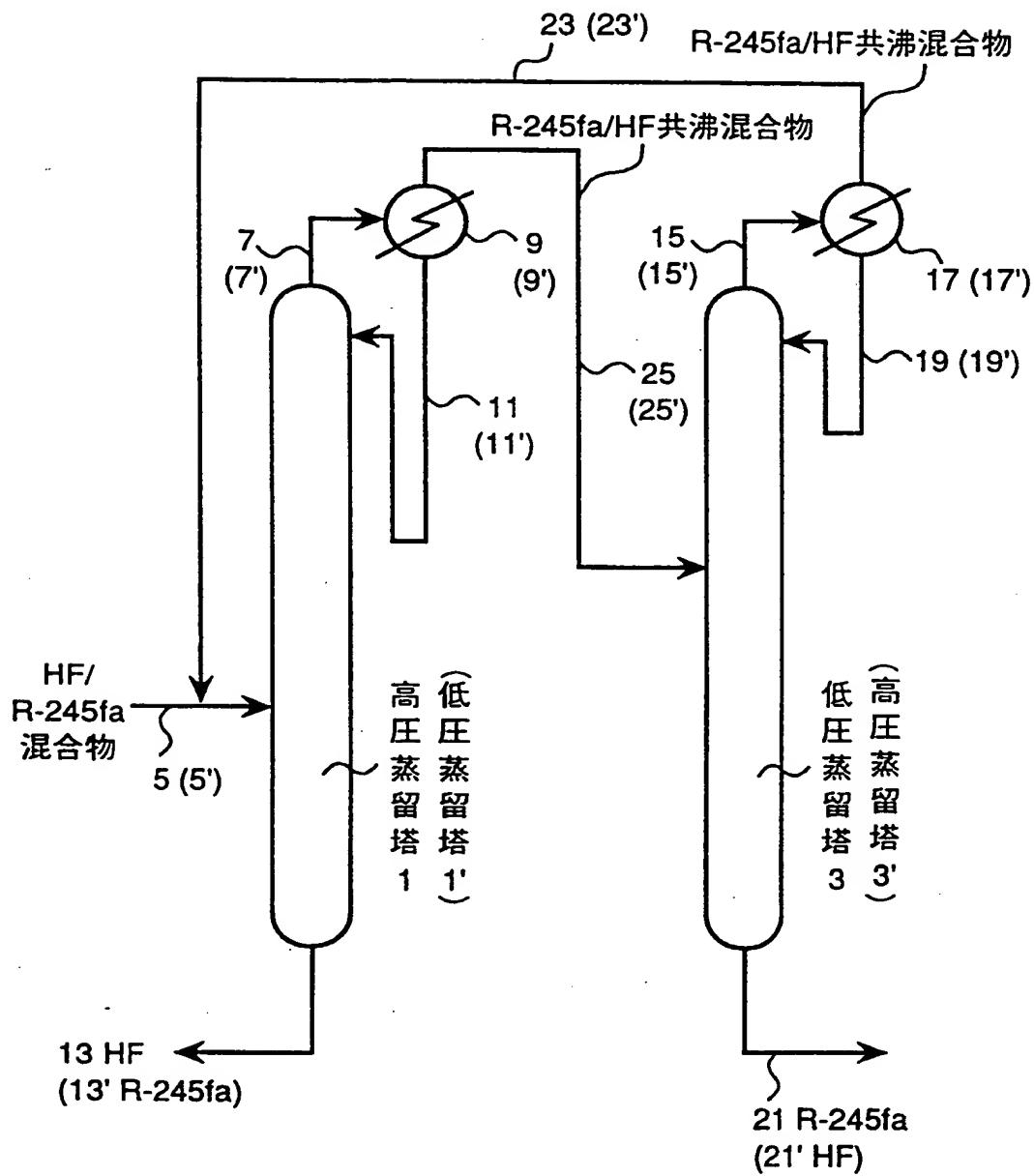
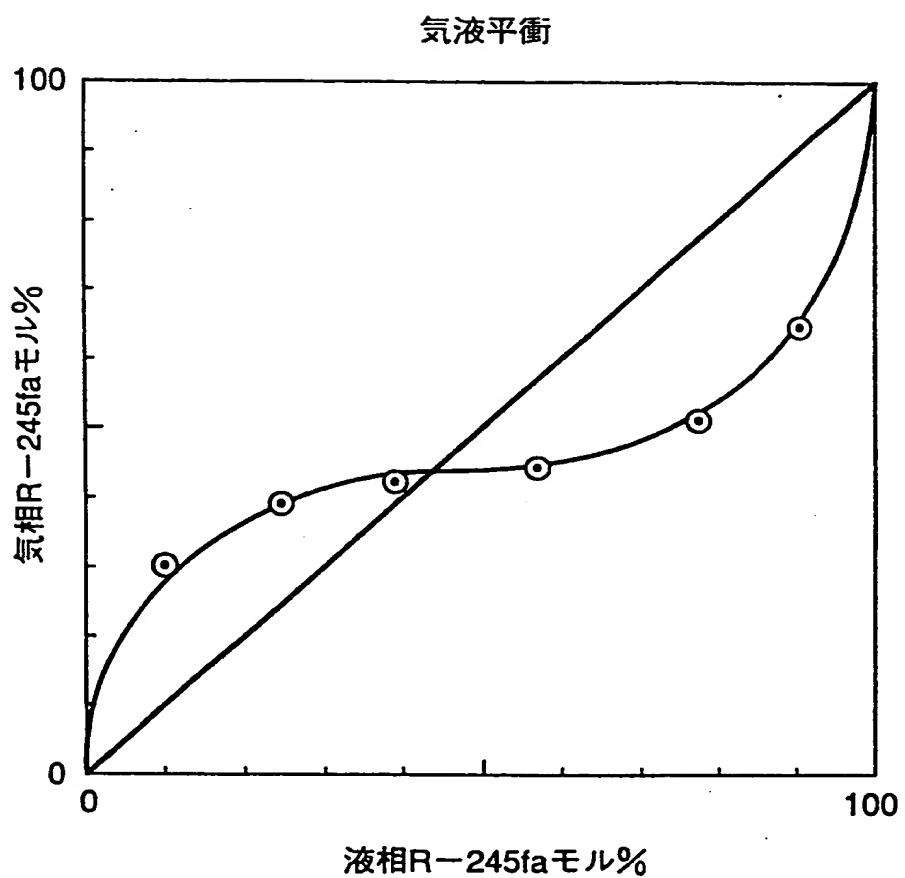


Fig. 5



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP97/00134

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl⁶ C07C19/08, C07C17/383

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl⁶ C07C19/08, C07C17/383

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX PY	JP, 8-104655, A (Eruf Atkem S.A.), April 23, 1996 (23. 04. 96) & EP, 703205, A1	1 2 - 13
PX PY	JP, 8-239334, A (Central Glass Co., Ltd.), September 17, 1996 (17. 09. 96) & EP, 729932, A1	1 2 - 13
Y	JP, 7-278024, A (Solvay), October 24, 1995 (24. 10. 95) & EP, 676386, A1	2 - 13
Y	JP, 6-135867, A (Eruf Atkem S.A.), May 17, 1994 (17. 05. 94) & EP, 509885, A1 & US, 5276225, A	2 - 13
Y	JP, 5-255144, A (Hoechst AG.), October 5, 1993 (05. 10. 93) & EP, 542290, A1	2 - 13
Y	JP, 5-78267, A (Imperial Chemical Industries	2 - 13

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

- * Special categories of cited documents:
- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

April 22, 1997 (22. 04. 97)

Date of mailing of the international search report

April 30, 1997 (30. 04. 97)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent office

Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP97/00134

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
	PLC.), March 30, 1993 (30. 03. 93) & EP, 503771, A1 & US, 5211817, A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int. C1' C07C19/08, C07C17/383

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int. C1' C07C19/08, C07C17/383

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
PX	JP, 8-104655, A (エルフ アトケム エス. エイ.) 23. 4月. 19	1
PY	96 (23. 04. 96) &EP, 703205, A1	2-13
PX	JP, 8-239334, A (セントラル硝子株式会社) 17. 9月. 1996	1
PY	(17. 09. 96) &EP, 729932, A1	2-13

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
- 「E」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
- 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
- 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

22. 04. 97

国際調査報告の発送日

30.04.97

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

印

4H 7106

佐藤 修

電話番号 03-3581-1101 内線 3445

C (続き) 関連すると認められる文献		関連する 請求の範囲の番号
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	
Y	JP, 7-278024, A (ソルヴェイ) 24. 10月. 1995 (24. 10. 95) &EP, 676386, A 1	2-13
Y	JP, 6-135867, A (エルフ・アトケム・エス・アー) 17. 5月. 199 4 (17. 05. 94) &EP, 509885, A 1 &US, 5276225, A	2-13
Y	JP, 5-255144, A (ヘキスト・アクチングゼルシャフト) 5. 10月. 1993 (05. 10. 93) &EP, 542290, A 1	2-13
Y	JP, 5-78267, A (インペリアル・ケミカル・インダストリーズ・ピーエル シー) 30. 3月. 1993 (30. 03. 93) &EP, 503771, A 1 &US, 5211817, A	2-13